



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C02F 11/08, 1/461, 1/36, B01J 3/00, 3/04, 19/00, 19/24		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/02820 (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
--	--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01681	(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 9 juillet 1999 (09.07.99)	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(30) Données relatives à la priorité: 98/08923 10 juillet 1998 (10.07.98) FR	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'ELECTROLYSE [FR/FR]; Zone Industrielle, F-33360 Latresne (FR).	
(71)(72) Déposant et inventeur: SENTAGNES, Dominique [FR/FR]; 46, rue de Soissons, F-33000 Bordeaux (FR).	
(72) Inventeurs; et	
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AYMONIER, Cyril [FR/FR]; Rue Beauregard, F-25330 Fertans (FR). BERDEU, Bernard [FR/FR]; 11, allée Brignon, F-33140 Villenave d'Ornon (FR). CANSELL, François [FR/FR]; 24, avenue Fanning Lafontaine, F-33600 Pessac (FR).	
(74) Mandataire: DU BOISBAUDRY, Dominique; Société de Protection des Inventions, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).	

(54) Title: METHOD FOR TRANSFORMING CHEMICAL STRUCTURES IN A FLUID UNDER PRESSURE AND IN HIGH TEMPERATURE AND IMPLEMENTING DEVICE

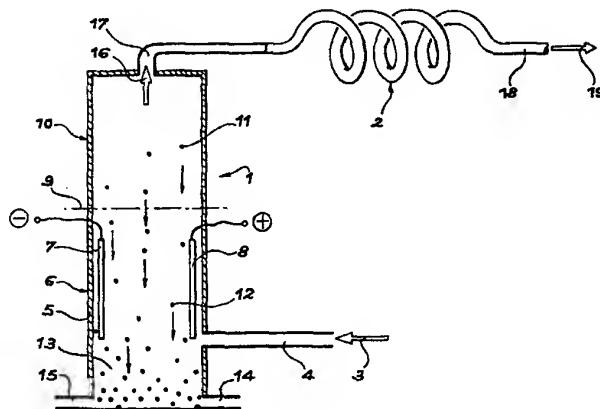
(54) Titre: PROCEDE DE TRANSFORMATION DE STRUCTURES CHIMIQUES DANS UN FLUIDE SOUS PRESSION ET EN TEMPERATURE ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE

(57) Abstract

The invention concerns a method for transforming chemical structures, that is a method for producing chemical reactions in a fluid under pressure and in high temperature in particular in a supercritical fluid, comprising a solvent and at least an electrolyte such as a salt, which consists in generating in situ by electrolysis reactive species. The invention is characterised in that the fluid flows upwards in a reservoir reactor (1) passing through a first lower electrolytic zone (6) with high solubility of the salts and a second upper zone (10) wherein the salts (11) precipitate, the salt-free fluid is evacuated to said reservoir reactor upper part (17) and sent into a second tubular reactor (2) to reach the desired degree of progression in its transformation.

(57) Abrégé

L'invention est relative à un procédé de transformation de structures chimiques, c'est-à-dire un procédé pour réaliser des réactions chimiques dans fluide sous pression et en température en particulier dans un fluide supercritique, comprenant un solvant et au moins un électrolyte tel qu'un sel, dans lequel on génère in situ par électrolyse des espèces réactives. Selon l'invention, le fluide s'écoule de manière ascendante dans un réacteur réservoir (1) en traversant une première zone inférieure d'électrolyse (6) à solubilité élevée des sels et une seconde zone supérieure (10) dans laquelle les sels (11) précipitent, puis le fluide exempt de sels est évacué à la partie supérieure (17) du réacteur réservoir et envoyé dans un second réacteur tubulaire (2) pour atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaitée.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Irlande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE TRANSFORMATION DE STRUCTURES CHIMIQUES
DANS UN FLUIDE SOUS PRESSION ET EN TEMPERATURE
ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de transformation de structures chimiques, c'est-à-dire un procédé pour réaliser des réactions chimiques dans un fluide sous pression et en température en particulier dans un fluide supercritique, et un dispositif pour sa mise en oeuvre.

Plus précisément, l'invention est relative à un procédé de transformation de structures chimiques, c'est-à-dire un procédé pour réaliser des réactions chimiques dans un fluide sous pression et en température en particulier dans un fluide supercritique, comprenant un solvant et au moins un électrolyte tel qu'un sel, dans lequel on génère in situ par électrolyse des espèces réactives.

L'invention trouve des applications dans des domaines très variés. Elle peut être appliquée, par exemple, à la modification de structures moléculaires, notamment en ingénierie moléculaire ou en pharmacologie. Elle peut aussi être appliquée à la dégradation d'effluents industriels, par exemple, la dégradation de boues de désencrage ou des boues d'hydroxydes métalliques, ainsi qu'au traitement de toutes sortes d'effluents, en particulier, d'effluents aqueux contenant par exemple des composés organiques et/ou minéraux, plus particulièrement d'effluents aqueux contenant des composés halogénés.

L'invention peut être appliquée aussi à la destruction d'explosifs ou de produits dangereux, tels que, par exemple, les pesticides (les polychlorobiphényles). Un autre domaine encore peut 5 être le recyclage de produits naturels, tels que, par exemple, les lisiers, les effluents de chais et ceux issus du traitement du lait.

Les procédés permettant de réaliser des réactions chimiques, notamment dans un milieu fluide sous 10 pression et en température, en particulier dans un fluide supercritique, sont généralement mis en oeuvre dans des appareils dénommés réacteurs.

Parmi ces réacteurs, le réacteur dit « réacteur tubulaire », c'est-à-dire qui se présente généralement 15 sous la forme d'un cylindre dont la longueur est nettement supérieure au diamètre, est le réacteur le plus facile à mettre en oeuvre, le plus flexible et le moins coûteux.

Cependant, l'utilisation de ces réacteurs est 20 limitée par les problèmes de dépôt des sels conduisant à une obturation du réacteur, et de corrosion.

Les réacteurs tubulaires ont fait l'objet de nombreux brevets parmi lesquels on peut citer les brevets de N. L. DICKINSON : US-A-4 380 960, de 25 J. F. WELCH et J. D. SLEGWARTH : US-A-4 861 497, de L. LI et E. F. GLOYNA : PCT/US 92 06459, ou encore de M. MODELL : US-A-5 252 224.

Tous ces brevets visent à remédier aux 30 inconvenients des réacteurs tubulaires, mentionnés plus haut, toutefois, les solutions proposées basées sur l'utilisation de matériaux résistants, difficiles à mettre en oeuvre à des coûts acceptables, la neutralisation des acides ou encore des vitesses du

fluide à l'intérieur du réacteur tubulaire supérieures à la vitesse critique de sédimentation du sel ne permettent d'apporter qu'une réponse imparfaite aux défauts des réacteurs tubulaires.

5 Il en est de même pour les réacteurs tubulaires « à paroi poreuse » qui font l'objet des brevets US-A-5 387 398, US-A-5 571 424 et EP-A-0 708 058, ou à surface mobile qui font l'objet du brevet US-A-5 543 057 sur laquelle les sels adhèrent qui sont, en 10 outre, d'une complexité accrue, aussi bien en ce qui concerne leur fabrication que leur fonctionnement.

15 D'autres réacteurs sont les réacteurs dits « réacteurs réservoirs », c'est-à-dire des réacteurs qui présentent généralement un rapport Longueur sur Diamètre (L/D) faible, voisin par exemple, de 3 ou inférieur.

20 Ce type de réacteur semble être mieux adapté que le réacteur tubulaire pour faire face aux problèmes de précipitation des sels et de corrosion.

25 Un réacteur réservoir type fonctionnant dans le domaine supercritique est décrit dans le brevet US-A-4 822 497.

30 Ce réacteur est constitué de deux zones : la partie supérieure du réacteur se situant dans des conditions supercritiques pour l'eau, à savoir à une température supérieure à 374°C et la partie inférieure du réacteur se situant dans des conditions souscritiques, à savoir à une température inférieure à 374°C.

35 L'alimentation s'effectue par le haut du réacteur dans la zone supercritique, siège de la réaction d'oxydation. Les sels, dont la solubilité varie entre 1 ppb et 100 ppm au-dessus de 450°C précipitent et

tombent avec les autres particules solides vers la partie basse du réacteur.

Cette partie basse, maintenue dans des conditions souscritiques, soit par l'injection d'un liquide froid, soit par un échangeur de chaleur, permet de résoudre une partie des sels minéraux et d'évacuer la saumure ainsi formée. Quant au fluide à traiter, il descend dans la zone souscritique, puis remonte vers la sortie (zone supercritique), protégée par un filtre.

10 Deux autres brevets proposent également des améliorations à ce type de réacteur : ainsi, le brevet US-5 100 560 décrit l'installation d'un racloir à l'intérieur de l'enceinte cylindrique qui permet de décoller les sels qui se déposent sur la paroi interne 15 du réacteur réservoir et le brevet WO-92/21621 met en oeuvre un rideau d'eau, dans des conditions souscritiques, sur la paroi interne du réacteur afin de protéger celle-ci contre le dépôt des sels et la corrosion.

20 Les réacteurs réservoirs présentent l'intérêt de confiner la réaction et la séparation solide/liquide dans un même réacteur : mais ils présentent, notamment, l'inconvénient de nécessiter des volumes importants pour obtenir des temps de séjour relativement longs 25 afin de mener les réactions à leurs termes, ce qui se répercute sur le coût global du procédé.

Par ailleurs, de nouveau, ces réacteurs réservoirs n'apportent qu'une solution imparfaite aux problèmes de dépôt des sels et de corrosion et il est nécessaire, 30 notamment, d'avoir recours, pour la fabrication du réacteur, à des matériaux pouvant supporter de telles conditions, ou encore à un chemisage du réacteur à

l'aide de ces mêmes matériaux résistants et onéreux, tels que le titane.

D'autre part, les deux types de réacteurs, décrits plus haut, qu'il s'agisse des réacteurs tubulaires ou 5 des réacteurs réservoirs, comportent pour l'introduction dans le réacteur des divers réactifs, nécessaires au déroulement de la réaction des dispositifs souvent complexes, encombrants et coûteux, qui, en outre, ne permettent pas une répartition 10 homogène de ces réactifs au sein du réacteur et donc un contrôle optimal des réactions. C'est en particulier le cas des réacteurs dans lesquels est réalisée l'oxydation de substances en milieu aqueux, et où l'air, nécessaire à la réaction, est prélevé, puis 15 comprimé et, enfin, injecté dans le milieu. La compression de l'air contribue pour une part importante au coût élevé du procédé, et l'oxygène moléculaire est nettement moins actif que l'oxygène sous forme atomique.

20 C'est afin d'éliminer de tels dispositifs d'introduction de réactifs qu'ont été développés des réacteurs dans lesquels l'espèce réactive essentielle est générée *in situ* par voie électrochimique dans un milieu aqueux souscritique ou supercritique.

25 Ainsi, le document US-A-4 581 105 est il relatif à une cellule électrochimique contenant un électrolyte aqueux qui se trouve dans des conditions supercritiques. La solution électrolytique contient au moins une espèce dite « espèce électroactive », qui, 30 lorsqu'un courant est appliqué aux électrodes, réagit pour donner des « produits électrochimiques » solubles dans le fluide supercritique et afin de minimiser la quantité d'énergie consommée en favorisant les

transferts de masse des réactifs et des produits vers et en provenance des électrodes.

Dans les compartiments anodiques et cathodiques qui sont généralement séparés par un élément séparateur 5 peuvent être générés, par exemple dans l'eau, de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le document EP-A-0 535 320 concerne un procédé d'oxydation de substances organiques et inorganiques d'effluents aqueux. Dans ce procédé, les substances à 10 traiter sont tout d'abord stockées et éventuellement mélangées dans un réservoir, puis sont envoyées au moyen d'une pompe à haute pression dans une zone d'électrolyse qui est située immédiatement avant ou bien dans la zone même de réaction.

15 Selon la figure illustrant ce brevet, la zone d'électrolyse se situe à l'entrée du réacteur.

Avant de pénétrer dans la zone d'électrolyse, les substances à traiter sont amenées à une température voisine de la température critique de l'eau, à savoir 20 374°C. Dans la zone d'électrolyse, l'oxygène généré initie les réactions d'oxydation. Du fait du caractère exothermique de ces réactions, le mélange réactionnel se réchauffe jusqu'à une température pouvant atteindre 650°C. Cette température est maintenue, dans la zone de 25 réaction, jusqu'à ce que la dégradation souhaitée des composés introduits dans la zone d'électrolyse se soit produite. Le mélange qui quitte le réacteur cède ensuite sa chaleur dans un échangeur de chaleur, les phases gazeuses et liquides sont détendues, séparées 30 et, éventuellement, soumises à un traitement ultérieur.

Ce document, qui met en oeuvre un seul réacteur, apparemment de grand volume, pour traiter exclusivement des effluents aqueux contenant essentiellement des

composés organiques, n'évoque absolument pas les problèmes liés à la précipitation et au dépôt des sels, ainsi qu'à la corrosion.

Il existe donc un besoin pour un procédé et un dispositif de transformation de structures ou substances chimiques, notamment en milieu supercritique, qui, entre autres, ne présente pas de problèmes de précipitation, de dépôt des sels et de corrosion, qui évite l'utilisation de réactifs, additifs extérieurs, qui permette d'obtenir des transformations, réactions complètes, totales dans un volume réduit, avec une cinétique suffisamment rapide.

Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé et un dispositif qui répondent, entre autres, simultanément à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus, qui ne présentent pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés et dispositifs de l'art antérieur et qui résolvent les problèmes posés par les procédés et dispositifs de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide sous pression et en température comprenant un solvant et au moins un sel, dans lequel ledit fluide est formé à la partie inférieure d'un premier réacteur vertical dit « réacteur réservoir » et s'écoule de manière ascendante dans ledit réacteur réservoir en traversant successivement :

- une première zone inférieure où ledit fluide, est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une

solubilité élevée du ou desdits sel(s) et où il subit une électrolyse afin de générer in situ au moins une espèce réactive et commencer ladite transformation, puis

5 - une seconde zone supérieure dans laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou desdits sel(s), et où se poursuit ladite

10 transformation ;

- moyennant quoi le ou lesdits sel(s) précipite(nt) et tombe(nt) dans ladite zone inférieure où il(s) se resolubilise(nt) et sature(nt) le fluide soumis à l'électrolyse ;

15 - ledit fluide essentiellement exempt de sel étant évacué à la partie supérieure dudit premier réacteur et étant envoyé dans un second réacteur dit réacteur « tubulaire », maintenu dans des troisièmes conditions de température et de pression permettant d'atteindre le

20 degré d'avancement de la transformation souhaité.

Le procédé selon l'invention apporte une solution à l'ensemble des problèmes mentionnés plus haut et répond à tous les besoins indiqués ci-dessus.

Du fait de la combinaison de deux réacteurs

25 spécifiques, l'un, de type réservoir et, l'autre, de type tubulaire, dans lequel la transformation ou réaction atteint le degré d'avancement souhaité, la taille dudit réacteur réservoir peut être notablement réduite, ce qui se répercute de manière positive sur le

30 coût global du procédé.

D'autre part, le réacteur réservoir, associé au réacteur tubulaire, est également un réacteur

spécifique vertical qui comprend deux zones superposées : une zone inférieure, jouant le rôle de zone d'électrolyse, et une zone supérieure qui joue le rôle de zone de précipitation des sels et où se déroule 5 l'essentiel des réactions en cause.

La combinaison des deux réacteurs spécifiques, selon l'invention, résout les problèmes liés à la précipitation des sels et à la corrosion.

Les sels et, éventuellement, les particules 10 solides sont efficacement séparés dans le réacteur réservoir et le courant de fluide envoyé dans le réacteur tubulaire est essentiellement exempt de sels et éventuellement de particules solides, de même, l'essentiel des composés corrosifs éventuellement 15 présents dans le courant de fluide est également éliminé dans le réacteur réservoir, il en résulte que le réacteur tubulaire a quasiment pour seul rôle d'atteindre le degré de transformation souhaité, qu'il soit partiel ou complet et qu'il n'est soumis à 20 l'action d'aucun sel ou autre composé corrosif, il n'a pas été prévu de mesures particulières afin de limiter le dépôt de ces sels, ainsi que la corrosion.

En outre, seul le réacteur réservoir et, de 25 préférence, seule sa zone inférieure, qui est en contact avec des espèces corrosives et dans lequel se trouvent beaucoup de sels, doit être, de préférence, réalisé en un matériau limitant la corrosion. Par ailleurs, la structure spécifique du réacteur réservoir vertical du procédé selon l'invention permet à la fois 30 de précipiter et de séparer les sels et de les utiliser dans la zone d'électrolyse pour accroître l'efficacité des réactions qui s'y déroulent. En effet, les sels qui précipitent dans la zone supérieure supercritique

retombent sous l'effet de la gravité, du fait de la disposition verticale du réacteur, dans la zone inférieure ou zone d'électrolyse, où ils se résolubilisent et saturent ainsi en permanence le 5 fluide se trouvant dans la zone d'électrolyse.

De ce fait, le fluide se trouvant dans la zone d'électrolyse présente une conductivité importante et régulière, et l'efficacité de l'électrolyse, et par conséquent de la production de la ou des espèces 10 actives, et le rendement et la cinétique des réactions amorcées s'en trouve fortement accrus.

C'est là un des effets et avantages surprenants du procédé de l'invention que de mettre à profit 15 l'élimination des sels pour optimiser la production des espèces actives.

Autrement dit, grâce au procédé de l'invention, on résout simultanément les problèmes de corrosion et de gestion des sels, ainsi que celui de l'introduction des additifs et on améliore, de manière surprenante, la 20 génération des espèces actives en utilisant précisément les sels comme électrolytes.

La quantité de sels, correspondant aux sels non résolubilisés dans la zone inférieure, décante au fond du réacteur réservoir et peut être récupérée en continu 25 ou par cycles.

Outre, ces avantages surprenants, il est à noter que le procédé selon l'invention présente tous les effets et avantages liés au fait de réaliser la réaction chimique sous pression et en température par 30 exemple en milieu supercritique, ainsi que tous les avantages et effets liés à la production *in situ* des espèces par électrolyse, c'est-à-dire, notamment, une répartition homogène de ces espèces dans tout le

fluide, la production d'espèces beaucoup plus réactives, etc.

On a vu, de plus, ci-dessus, que dans le procédé selon l'invention, l'élimination des sels conduisait 5 par un véritable effet synergique à un accroissement significatif de la production des espèces actives.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention combine, de manière surprenante les effets et avantages de chacun des éléments le composant sans en présenter 10 aucun des défauts ou désavantages : ainsi, le réacteur réservoir voit sa taille réduite et optimisée, le réacteur tubulaire, grâce à la position en aval du réacteur réservoir, permet d'atteindre facilement le degré de transformation souhaité, et par exemple 15 d'achever complètement la réaction, sans subir les conséquences néfastes des dépôts de sels et de la corrosion, et enfin les sels sont séparés, la corrosion évitée, la réaction optimisée, grâce à la structure spécifique du réacteur réservoir : vertical, et en deux 20 zones, la zone inférieure permettant de produire in situ, avec une grande efficacité, les espèces actives, en mettant à profit l'électrolyte formé par la solubilisation des sels sans qu'il soit généralement nécessaire d'ajouter au moyen de dispositifs souvent 25 complexes le moindre additif ou réactif extérieur.

Par fluide sous pression et en température, on entend, généralement, un fluide dont la température et la pression sont supérieures à ses pressions et températures normales, à savoir 25°C et 1 bar 30 (0,1 MPa).

Il est à noter dans ce qui suit que les conditions supercritiques, définies par rapport aux pressions et températures au point critique : P_c et T_c , sont

également définies par rapport à l'ensemble du fluide. Ce dernier peut être constitué par un ensemble de réactifs, additifs et espèces actives, de ce fait dans le cas où le fluide est constitué d'un mélange 5 complexe, les coordonnées critiques du fluide peuvent être mal connues. Toutefois, en première approximation, pour un tel fluide, on peut considérer que P_c et T_c du fluide sont très voisins des P_c et T_c du solvant majoritairement présent dans le fluide ou du mélange 10 binaire, ternaire, etc., majoritairement présent dans le fluide, et on se référera alors aux coordonnées critiques dudit solvant pour définir le domaine supercritique.

On peut définir généralement, selon l'invention, 15 trois domaines opératoires pour le fluide sous pression et en température :

- un domaine supercritique où la pression et la température sont, respectivement, supérieures à P_c et T_c ;
- 20 - un domaine souscritique pour lequel la phase liquide dense n'est pas en équilibre avec une phase gaz, c'est-à-dire tous les gaz sont dissous dans la phase liquide ;
- un domaine souscritique diphasique dans lequel 25 une phase liquide et une phase gaz coexistent en équilibre.

Or, donc, dans toute la suite, le fluide "sous pression et en température" se trouvera généralement dans l'un des trois domaines définis plus haut.

30 Les pressions et températures des domaines opératoires ci-dessus sont généralement,

respectivement, dans les gammes de 0,5 à 60 MPa et de 50 à 600°C.

A titre d'exemple, dans le cas où le fluide est un fluide aqueux, l'eau a un point critique défini par 5 $T_c=374^\circ\text{C}$ et $P_c=22,1$ MPa, donc si l'on se place dans des conditions supercritiques, la pression du procédé sera supérieure à P_c et la température supérieure à 374°C .

Les diverses conditions de température et de pression sont par ailleurs ajustées dans les 10 différentes phases du procédé en fonction des opérations qui se réalisent dans ces différentes phases. Ainsi dans la zone inférieure, lesdites premières conditions de température et de pression sont essentiellement des conditions assurant une solubilité 15 élevée du ou desdits sels, - à savoir, par exemple, de 1 à 10 g/l, en particulier dans le cas d'un fluide qui est une solution aqueuse saline - mais ces conditions sont également optimisées pour assurer le meilleur compromis possible entre une bonne conductivité du 20 fluide, telle qu'une solution aqueuse saline, liée à ladite solubilité des sels, une bonne solubilité dans le fluide des structures chimiques à transformer et des produits de réaction et une bonne initiation de la transformation que l'on souhaite effectuer d'un point 25 de vue cinétique.

Généralement, la pression dans la zone inférieure est de 0,5 à 60 MPa et la température est supérieure ou égale à 25°C et inférieure à la température au point critique (T_c). De préférence, lesdites premières 30 conditions de température et de pression sont des conditions souscritiques. Ces conditions sont en particulier celles régnant dans la première zone dans le cas où le fluide est une solution aqueuse saline. Il

est à noter que si la température dans la première zone est supérieure à la température au point critique, la conductivité du fluide devient généralement quasiment nulle et ne permet plus l'électrolyse par exemple 5 l'électrolyse de l'eau dans de bonnes conditions.

Dans la seconde zone, ou zone supérieure du réacteur réservoir, le fluide est maintenu dans des conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou desdits sel(s).

10 Ladite précipitation correspond généralement à une solubilité - notamment dans le cas d'un fluide qui est une solution aqueuse saline - inférieure à 100 ppm, par exemple, de 1 ppb à 100 ppm.

Généralement, on fait également en sorte que la 15 limite de solubilité desdits sels dans ces deuxièmes conditions de pression et température corresponde à la quantité des sels que l'on souhaite recueillir en sortie. En parallèle, ces conditions de pression et de température doivent également assurer la solubilité des 20 structures chimiques qui n'ont pas encore été transformées ainsi que celle des produits de réaction et permette à la transformation ou réaction souhaitée de se prolonger. Généralement, la pression est de 0,5 à 60 MPa et la température de 200 à 600°C, en particulier 25 pour des effluents aqueux salins. De préférence, les deuxièmes conditions de température et de pression sont des conditions supercritiques. Les troisièmes conditions de pression et de température sont généralement situées dans les mêmes plages de pression 30 et de température que lesdites deuxièmes pression et températures. De préférence, ces troisièmes conditions de température et de pression sont des conditions

supercritiques mais sont éventuellement différentes des deuxièmes conditions de température et/ou de pression.

Notamment, dans ce qui précède et du fait que la pression peut être maintenue constante dans l'ensemble du procédé lesdites conditions de température et de pression ne diffèrent que par la température, la pression étant maintenue constante dans l'ensemble du procédé, et étant, de préférence, une pression supérieure à la pression au point critique P_c . De ce fait, la pression étant constante, la température dans la zone supérieure est une température permettant une précipitation du ou des sel(s), la température dans la zone inférieure est une température assurant une solubilité élevée des sels et la troisième température dans le réacteur tubulaire est une température éventuellement différente desdites première et deuxième températures, mais, cependant, généralement supérieure à la deuxième température (généralement T_c).

Par structure chimique, on entend, généralement, selon l'invention, tout édifice chimique, c'est-à-dire toute association d'atomes ou de molécules, solide, liquide ou gazeux.

Cette structure chimique peut être de nature organique, telle que, par exemple, des huiles lourdes, des composés aromatiques, etc., ou de nature inorganique ou minérale, telle que, par exemple, des nitrates, acétates de métaux, des boues d'hydroxydes, etc.

La transformation réalisée dans le procédé de l'invention peut ne concerner qu'une seule de ces structures chimiques ou bien plusieurs de celles-ci. Par ailleurs, la ou les structure(s) chimique(s) affectée(s) par la transformation peut(peuvent) être

également une (des) structure(s) chimique(s) faisant partie du solvant et/ou le sel se trouvant dans le fluide.

Par transformation chimique ou réaction, on entend, généralement, dans le procédé de l'invention, toute modification affectant la structure chimique. Il peut s'agir, par exemple, d'une dégradation de l'édifice moléculaire ou atomique de la ou desdites structure(s) chimique(s) en une ou plusieurs structures chimiques avec un édifice moléculaire ou atomique plus simple, il peut aussi s'agir de l'interaction des différentes structures chimiques entre elles. Ces transformations peuvent être l'une quelconque ou plusieurs des réactions connues en chimie organique ou minérale, telles que coupure, condensation, addition, substitution, élimination, réduction, oxydation, etc.

Selon l'invention, le fluide comprend un solvant, ce solvant constitue l'essentiel du fluide, et le ou les sel(s) et le ou les structure(s) chimique(s) se trouvent généralement en solution ou en suspension dans ce solvant.

Ce solvant est généralement choisi parmi les composés liquides ou gazeux dans les conditions normales de température et de pression.

Aussi, le solvant peut il être généralement choisi parmi l'eau, les solvants organiques connus, liquides dans les conditions normales de température et de pression, et leurs mélanges.

Le solvant peut ainsi être choisi parmi les alkanes liquides de 5 à 20 C, tel que le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane, l'octane ; les alcènes liquides de 5 à 20 C ; les alcynes liquides de 4 à 20 C ; les alcools, tels que le méthanol,

l'éthanol ; les cétones, telles que l'acétone ; les éthers ; les esters ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés liquides ; les solvants issus de coupes pétrolières, telles que le white spirit ; les autres solvants organiques ; et leurs mélanges.

Le solvant peut également être choisi parmi les composés gazeux dans les conditions normales de température et de pression et leurs mélanges parmi lesquels on peut citer le dioxyde de carbone, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux de 1 à 5 atomes de carbone : méthane, éthane, propane, n-butane, isobutane, néopentane, les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone : acétylène, propyne et butyne-1 ; les diènes gazeux, tels que le propadiène ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés gazeux, par exemple, les chlorofluorocarbures, dits « Fréon® » et encore dénommés CFC ou HCFC, etc., et leurs mélanges.

De manière préférée, le procédé selon l'invention permet le traitement d'effluents aqueux et le solvant est donc de l'eau et le fluide peut être défini comme une solution aqueuse saline, éventuellement chargée de composés organiques et/ou minéraux.

Selon l'invention, ledit fluide comprend au moins un sel.

Ce sel est choisi, par exemple, parmi les sels de cations de métaux et de métalloïdes avec un anion choisi parmi les chlorure, nitrate, acétate, sulfate, bromure, fluorure, carbonate, bicarbonate, etc. Ces sels sont, par exemple, les sels qui se trouvent dans les effluents, en particulier, les effluents aqueux

rejetés par divers procédés industriels, tels que les nitrates, sulfates, etc..

Selon l'invention, on forme un fluide comprenant la(les) structure(s) à transformer, un solvant et au moins un sel à la partie inférieure du réacteur réservoir. Il est important de noter à nouveau que la(les) structure(s) à transformer peut(peuvent) être soit une(des) structure(s) différente(s) du solvant et du sel (dans la majorité des cas, soit peut être le solvant et/ou le sel eux-mêmes.

Pour former le fluide, chacun parmi le sel, le solvant, et la(les) structure(s) chimique(s) à transformer peut être introduit séparément à la partie inférieure du réacteur réservoir mais deux éléments ou plus parmi ceux-ci peuvent être simultanément introduits dans le réacteur réservoir, par exemple, sous la forme d'un courant de fluide.

De préférence, pour former le fluide, un courant de fluide unique, comprenant à la fois le sel, la structure chimique et le solvant, est introduit dans la partie inférieure du réacteur réservoir. Il pourra s'agir, par exemple, d'un effluent salin, par exemple, d'un effluent aqueux salin (le fluide est donc alors une solution aqueuse saline), éventuellement chargé de composés organiques et/ou minéraux à transformer, de préférence, à dégrader.

Cet effluent ou solution aqueux(se) salin(e) peut être acide ou basique, le procédé selon l'invention s'applique donc aussi bien aux solutions aqueuses salines basiques qu'aux solutions aqueuses salines acides et plus généralement à toute solution aqueuse permettant le passage du courant.

Le courant de fluide ou effluent peut également ne comprendre que le solvant et la structure chimique, le sel étant introduit séparément, de préférence, au préalable dans le réacteur réservoir, par exemple, en 5 remplissant le fond de celui-ci avec du sel : c'est-à-dire que l'on introduit dans ce réacteur, au début du procédé, une charge de sel suffisante pour l'électrochimie, ce sel n'est pas consommé par le procédé et il est confiné dans le réacteur réservoir, 10 dans la partie inférieure de celui-ci.

De même, selon une variante du procédé de l'invention, le fluide peut ne pas contenir de sels et n'être pas conducteur ; alors le fluide - tel qu'une solution aqueuse ni saline, ni acide, ni basique - est 15 rendu conducteur dans la zone inférieure du réacteur réservoir, par une membrane polymère, ou un électrolyte solide, de type conducteur ionique, permettant le passage du courant entre l'anode et la cathode.

Le procédé selon l'invention est donc d'une 20 application très générale et permet le traitement de tous types d'effluents, qu'ils contiennent ou non un sel. Il est également possible, d'ajouter un gaz tel que du CO₂, ou un liquide tel que de l'éthanol dans ledit fluide ou ledit courant de fluide tel qu'une 25 solution aqueuse saline afin d'en abaisser les coordonnées critiques.

Le procédé selon l'invention est généralement réalisé sans l'ajout d'un quelconque réactif. Toutefois, dans certains cas, il peut s'avérer 30 avantageux d'ajouter au fluide au moins un réactif supplémentaire, c'est-à-dire différent de la ou des structure(s) chimique(s) définie(s) plus haut et du solvant ainsi que du composé abaissant les coordonnées

critiques, ce réactif peut être choisi, par exemple, parmi les composés oxydants, tels que l'oxygène moléculaire, et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Le réactif supplémentaire peut aussi être choisi 5 parmi les composés réducteurs, tels que l'hydrogène moléculaire, l'hydrazine, le borohydrure de lithium, et le borohydrure de sodium.

Par ailleurs, on peut, outre l'électrolyse, soumettre le fluide à une autre forme d'activation, par 10 exemple à l'action des ultrasons dans la zone inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

Selon l'invention, le fluide est formé (généralement par introduction d'un courant de fluide unique) à la partie inférieure d'un premier réacteur 15 dit « réacteur réservoir ».

Par ailleurs, selon l'invention, la taille du réacteur réservoir est optimisée par la présence du réacteur tubulaire dans lequel la réaction se termine, c'est-à-dire que sa taille est nettement inférieure à 20 celle qu'ont les réacteurs réservoirs dans les procédés utilisant un réacteur réservoir unique.

Cette taille du réacteur réservoir est déterminée de façon à ce que le temps de séjour dans ce réacteur réservoir soit suffisant pour que tous les sels 25 précipitent et que le plupart des transformations mise en jeu atteignent un degré d'avancement suffisant. En particulier, la zone inférieure du réacteur réservoir ou zone d'électrolyse est dimensionnée de telle sorte que la surface de contact entre le fluide, en 30 particulier la solution aqueuse saline et les électrodes soit suffisante pour réaliser la transformation électrochimique désirée en fonction des paramètres de température et de pression.

De même, la partie supérieure du réacteur réservoir est dimensionnée essentiellement pour permettre la précipitation des sels.

Par formation dans la partie inférieure, on entend, de manière générale, que le fluide est formé dans la moitié inférieure du réacteur, c'est-à-dire que le courant de fluide est introduit dans la moitié inférieure du réacteur, ainsi, dans le cas d'un réacteur cylindrique, l'introduction peut se faire à la 10 base du réacteur, ou bien dans la paroi latérale.

Selon l'invention, le réacteur réservoir est disposé verticalement, cette disposition particulière du réacteur est fondamentale pour permettre la précipitation, la décantation, la resolubilisation et 15 l'évacuation des sels et, éventuellement, des particules en suspension, sous l'action de la gravité, conformément au procédé de l'invention.

Selon l'invention, le fluide formé dans le réacteur s'écoule de manière ascendante dans le 20 réacteur réservoir et traverse tout d'abord une première zone inférieure, cette zone inférieure représentera, généralement, de 1/3 à 2/3 du réacteur, par exemple, la moitié du réacteur. Les conditions de température et de pression qui règnent dans cette 25 première partie inférieure ont déjà été définies ci-dessus.

La zone inférieure est aussi une zone d'électrolyse, c'est-à-dire qu'elle constitue une cellule d'électrolyse classique, qui comporte une anode 30 et une cathode reliés à un générateur de courant entre lesquelles, du fait de la grande solubilité des sels dans le fluide à l'état souscritique, ces sels assurent une conductivité importante et régulière du fluide.

Les espèces actives produites dans la zone inférieure sont, généralement, issues de l'électrolyse, de la décomposition du solvant, ainsi, dans le cas de l'eau, celle-ci est elle décomposée en hydrogène et en oxygène.

De manière générale, le procédé selon l'invention permet - outre l'électrolyse du solvant - de transformer électrochimiquement une ou plusieurs structure(s) chimique(s) du fluide - telle qu'une solution aqueuse saline - à la cathode ou à l'anode, pour obtenir un ou plusieurs produit(s) électrochimique(s), grâce aux sels déjà présents, ou résolubilisés, qui assurent la conductivité de la solution.

Les espèces actives générées *in situ*, au cœur même du réacteur, dont la plupart, sont des espèces beaucoup plus actives que des espèces introduites de l'extérieur, qui sont, généralement, des espèces moléculaires. Les transformations des structures chimiques, par exemple, de la matière organique ou inorganique se trouvant dans le fluide débutent dans cette zone ; il pourra s'agir, par exemple, de la réaction de l'oxygène naissant, qui commence à réagir sur la matière organique ou inorganique à oxyder.

Ainsi dans le cas où le solvant est de l'eau et où le fluide traité est donc un fluide aqueux salin ou solution aqueuse saline, l'électrolyse conduit à la décomposition de l'eau et la transformation des structures chimiques peut être une réaction d'oxydation de la structure chimique à partir de l' O_2 généré dans la zone d'électrolyse grâce à la présence des sels apportés ou solubilisés qui assurent la conductivité de la solution. Cette espèce de l'oxygène généré est une

espèce beaucoup plus réactive que l'oxygène moléculaire O₂.

5 Comme toute autre transformation ou réaction, la réaction d'oxydation initiée dans la zone d'électrolyse se poursuit dans la zone supérieure du réacteur réservoir et atteint le degré de transformation décrit, partielle ou complète, dans le réacteur tubulaire.

10 La zone d'électrolyse peut être une zone unique mais elle peut également être séparée, en particulier dans le cas d'effluents aqueux salins, d'une part en un compartiment cathodique et d'autre part en un compartiment anodique, ce qui permet de séparer -dans le cas de l'eau- l'oxygène formé dans le compartiment anodique de l'hydrogène formé dans le compartiment 15 cathodique.

20 Ainsi, la transformation peut être une réaction de réduction qui se produit dans le compartiment cathodique grâce par exemple à l'hydrogène généré *in situ* dans ce compartiment cathodique qui est dans ce cas seul relié à la zone supérieure du réacteur réservoir, elle-même reliée à un réacteur tubulaire. La 25 réaction de réduction initiée dans le compartiment cathodique de la zone inférieure d'électrolyse se poursuit dans la zone supérieure du réacteur réservoir et atteint le taux d'avancement désiré, partielle ou complète dans le réacteur tubulaire. Dans ce cas, le réacteur tubulaire peut contenir un lit de catalyseur.

30 La réaction de réduction peut être par ailleurs électrocatalysée au niveau de la cathode par la mise en oeuvre d'une électrode de surface et de nature adaptée par exemple en platine.

Lesdites réactions ou transformations par exemple d'oxydation et de réduction qui sont réalisées

respectivement dans les compartiments anodique et cathodique, pourront être conduites simultanément et un réacteur tubulaire peut être alors relié à chacun des compartiments anodique et/ou cathodique qui s'étendent alors sur la totalité des zones inférieures et supérieures du réacteur réservoir. Le réacteur tubulaire relié à la sortie du compartiment cathodique pouvant comme indiqué ci-dessus contenir un catalyseur et la réaction de réduction pouvant être électrocatalysée au niveau de la cathode.

Il est possible d'ajouter dans chacun des compartiments anodique et cathodique un réactif supplémentaire respectivement choisi parmi les composés oxydants (H_2O_2 , O_2 moléculaire) et réducteurs (hydrazine).

Après la zone inférieure décrite ci-dessus, le fluide passe ensuite dans la zone supérieure. Dans cette zone, les réactions et transformations, commencées dans la zone inférieure, se poursuivent et pour certaines se terminent : c'est notamment le cas de l'élimination des composés halogénés et des composés contenant des atomes de S et/ou de P qui sont totalement détruits avant leur sortie du réacteur réservoir. En effet, dans les conditions du procédé de l'invention, les liaisons impliquant des halogènes et, en particulier, la liaison C - Cl, sont facilement hydrolysables, se rompent et peuvent notamment subir une réaction de substitution nucléophile, une telle réaction commence, par exemple à température souscritique et se termine avant que le fluide ne sorte du réacteur réservoir.

Ainsi, de manière particulièrement avantageuse, selon l'invention, les anions halogénure X^- , tels que

chlorure, bromure, iodure, fluorure ainsi que les anions contenant des atomes de S et/ou P tels que sulfates ou phosphates peuvent précipiter avec d'autres cations présents dans le milieu et être facilement séparés avec le reste des sels. Les sels précipités, éventuellement accompagnés de particules solides qui décantent dans la partie inférieure du réacteur réservoir, sont recueillis et, éventuellement, évacués en continu ou par cycle de fonctionnement.

10 En effet, dans la zone supérieure supercritique, la solubilité des sels est extrêmement réduite et peut aller de 1 ppb à 100 ppm, ils précipitent donc et retombent sous l'effet de la gravité dans la zone inférieure où ils se resolubilisent.

15 A la partie supérieure du réacteur, c'est-à-dire au voisinage de son sommet, un fluide, essentiellement, exempt de sels est évacué. Par fluide, essentiellement exempt de sels, on entend un fluide qui en contient seulement une très faible concentration, correspondant 20 à la limite de solubilité, à la température et pression du milieu.

De même, à la sortie du réacteur, le courant de fluide est essentiellement exempt de composés halogénés.

25 Le réacteur tubulaire ne reçoit, selon le procédé de l'invention, ni sels, ni composés corrosifs, et a simplement pour rôle d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaité, c'est-à-dire, par exemple, de terminer la ou les transformation(s) et 30 réaction(s) non achevée(s) dans le réacteur réservoir. Il peut donc être réalisé en un matériau classique, « non spécial », par exemple, en acier inoxydable.

Selon l'invention, il est possible de traiter des fluides tels que des solutions aqueuses salines qui ne pourraient pas être traitées par un réacteur tubulaire seul.

5 Le réacteur tubulaire est, selon l'invention, également sous pression et en température, notamment dans des conditions supercritiques.

10 Selon l'invention, le fait d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaité, c'est-à-dire, par exemple, d'achever les transformations, réactions dans un réacteur séparé indépendant du réacteur réservoir principal, au contraire de l'art antérieur où l'on utilise un réacteur unique pour réaliser l'ensemble de la réaction, permet de fixer 15 dans ce réacteur des conditions opératoires qui peuvent être différentes de celles régnant dans le réacteur réservoir ; il sera ainsi possible d'opérer dans le réacteur tubulaire dans les meilleures conditions permettant d'obtenir le degré d'avancement souhaité des 20 transformations ou réactions, par exemple, un achèvement total des réactions. On pourra également définir des conditions orientant les réactions vers tel ou tel produit final, de préférence, valorisable.

25 Ainsi, par exemple, dans le réacteur tubulaire, le fluide est également maintenu dans des conditions supercritiques, mais, de préférence, plus « éloignées » du point critique que ne le sont les conditions dans la partie supérieure du réacteur réservoir : c'est-à-dire avec des pressions et/ou des températures supérieures à 30 celles régnant dans la zone supérieure du réacteur réservoir.

A titre d'exemple, dans le cas de fluides aqueux, la température, dans le réacteur tubulaire, sera de 200 à 600°C et la pression de 5 à 60 MPa.

En relation avec ce qui précède le dimensionnement du réacteur tubulaire pour le traitement d'un fluide, par exemple d'une solution aqueuse saline, dépend des paramètres de température, de pression et de temps de séjour. Ainsi, si l'on opère avec un volume fixe, par exemple avec un réacteur tubulaire standard ou existant, de longueur fixe, le degré d'avancement souhaité de la transformation peut être obtenu en optimisant les paramètres P et T. A l'inverse, si les pressions et températures sont imposées, on peut faire varier le volume, c'est-à-dire que l'on a la possibilité d'adapter plusieurs longueurs de réacteur tubulaire à la sortie du réacteur réservoir. Enfin, il est également possible de faire varier les trois paramètres (P, T et volume).

La présente invention concerne également une installation pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

L'installation, selon l'invention, est une installation de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide comprenant un solvant et au moins un sel.

L'installation selon l'invention comprend :

- un réacteur vertical, dit "réacteur réservoir", comprenant une première zone inférieure où le fluide est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une solubilité élevée du ou des sel(s), et une seconde zone supérieure dans

laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou des sel(s), ledit réacteur réservoir étant muni de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone inférieure dans lesdites premières conditions de température et de pression et de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone supérieure dans lesdites deuxièmes conditions de température et de pression, de moyens d'électrolyse prévus dans la zone inférieure et de moyens pour former ledit fluide à la partie inférieure dudit réacteur réservoir ;

15 - un second réacteur, dit "réacteur tubulaire", muni de moyens pour maintenir le fluide dans des troisièmes conditions de température et de pression permettant d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaitée et

20 relié à la partie supérieure dudit réacteur réservoir.

Le réacteur réservoir a déjà été décrit ci-dessus en relation avec le procédé pour ce qui concerne notamment ses caractéristiques de volume, et de dimensions, ce réacteur peut être réalisé en tout matériau adéquat susceptible de supporter les conditions de température et de pression régnant dans le réacteur, par exemple, le réacteur pourra être en acier inoxydable classique. De manière avantageuse, 25 selon l'invention, seul le réacteur réservoir et de préférence seule sa zone inférieure, qui est en contact avec des espèces corrosives, et dans lequel se trouvent

beaucoup de sels, doit être, de préférence, réalisé en un matériau limitant la corrosion, ou bien pourvue d'un doublage ou chemisage en un tel matériau, choisi parmi les métaux nobles tels que le Titane, le platine, l'or 5 et les oxydes tels que l'alumine Al_2O_3 ou la zircone ZrO_2 .

Les moyens pour maintenir le fluide dans la zone inférieure, dans lesdites premières conditions de température et de pression par exemple souscritiques, 10 peuvent, par exemple, comprendre, d'une part, des moyens pour maintenir une pression par exemple dans l'ensemble du réacteur et, d'autre part, des moyens pour maintenir une première température dans la zone inférieure du réacteur réservoir.

15 Ces moyens peuvent, par exemple, comprendre une pompe haute pression destinée à pressuriser le ou les courant(s) de fluide avant qu'il(s) ne soit(soient) introduit(s) dans le réservoir et un échangeur de chaleur destiné à amener le ou les courant(s) de fluide 20 dans le domaine de température voulu dans la zone inférieure du réacteur réservoir.

L'échangeur de chaleur peut être prévu, par exemple, en aval de ladite pompe haute pression.

Les moyens pour maintenir le fluide dans la 25 seconde zone supérieure, dans lesdites deuxièmes conditions de température et de pression par exemple supercritiques, peuvent, par exemple, de manière analogue, comprendre, d'une part, des moyens pour maintenir une pression, par exemple, supérieure à la 30 pression au point critique (Pc) dans l'ensemble du réacteur, déjà décrits plus haut, et, d'autre part, des moyens pour maintenir une deuxième température, par exemple supérieure à la température au point critique

dans la zone supérieure. Il est à noter que ces derniers moyens de maintien de température peuvent être omis, car du fait du caractère généralement exothermique de la transformation ou réaction chimique 5 qui débute dans la zone inférieure, le fluide ou mélange réactionnel s'échauffe et un gradient de température vertical s'établit dans le réacteur réservoir, si bien que la température dans la zone supérieure peut s'élever au delà de la température au 10 point critique du fluide. Cependant, et, selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, les moyens pour maintenir une première température dans la zone inférieure du réacteur réservoir et/ou les moyens pour maintenir une deuxième 15 température par exemple supérieure à T_c , dans la zone supérieure du réacteur réservoir, peuvent être constitués par le réacteur tubulaire lui-même, par exemple, enroulé autour de tout ou partie du réacteur réservoir par exemple autour de la zone supérieure du 20 réacteur réservoir. De ce fait, des échanges de calories vont être rendus possibles. Ces deux réacteurs et en particulier le réacteur tubulaire va ainsi céder une partie de sa chaleur au fluide se trouvant dans le réacteur réservoir. Une telle disposition s'avère 25 particulièrement avantageuse du point de vue des économies d'énergie réalisées.

Lesdits moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone inférieure dans les premières conditions de température peuvent également être constitués par des 30 moyens de refroidissement tels qu'un réfrigérant et lesdits moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone supérieure dans les deuxièmes conditions de température peuvent être constitués par des moyens de chauffage

tels qu'un ou des élément(s) chauffant(s), et vice-versa.

Enfin, les moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone inférieure du réacteur réservoir dans lesdites 5 premières conditions de température et/ou les moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone supérieure dans lesdites deuxièmes conditions de température peuvent être constitués par un tube d'alimentation en courant de fluide notamment en courant de fluide unique 10 tel qu'une solution aqueuse saline enroulé autour de tout ou partie du réacteur réservoir pour d'une part réchauffer le courant fluide avant son injection dans le réacteur réservoir et d'autre part purger les calories générées au sein du réacteur réservoir.

15 Lesdits moyens d'électrolyse comprennent généralement des électrodes, anode et cathode, reliées à une source ou générateur de courant. La forme des électrodes est généralement la forme la plus adaptée à la géométrie du réacteur réservoir, à la circulation du 20 fluide dans le réacteur, et au passage du courant, ces électrodes auront donc généralement la forme des fils, de cylindres, de grilles, de plaques, de cylindres concentriques, de même ces électrodes peuvent être constituées par la paroi du réacteur réservoir. Par 25 exemple, l'anode peut être constitué d'un fil et la cathode par le corps du réacteur réservoir ou inversement. Les électrodes sont généralement réalisées en un matériau convenant au fluide traité, ainsi les électrodes sont, par exemple, en Pt, Au ou tout autre 30 matériau conducteur adéquat. La surface des électrodes, et les autres conditions de l'électrolyse, telles que tension et intensité peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Il est à noter, comme on l'a déjà mentionné, que, selon l'invention, le passage du courant et l'électrolyse sont permis par la présence de sels entre les électrodes.

5 Des moyens de séparation peuvent être prévus pour séparer la zone inférieure et, éventuellement, la zone supérieure du réacteur réservoir en un compartiment cathodique et en un compartiment anodique.

10 Les moyens pour former ledit fluide à la partie inférieure du réacteur réservoir comprennent généralement des moyens pour introduire au moins un courant de fluide, de préférence unique, à la partie inférieure du réacteur. Il s'agit généralement d'une pompe ou autre, la pompe, comme indiqué plus haut, est 15 de préférence une pompe haute pression qui sert à maintenir le réacteur réservoir à une pression, par exemple, supérieure à la pression P_c .

20 Le réacteur tubulaire a déjà été décrit ci-dessus, en relation avec le procédé pour ce qui concerne ses caractéristiques de volume et de dimensions. Ce réacteur tubulaire est, selon l'invention, placé en série avec le réacteur réservoir et est relié à la partie supérieure de celui-ci par des moyens de canalisation ou autres.

25 L'installation, selon l'invention, peut également comprendre des moyens, prévus à la partie inférieure du réacteur réservoir pour recueillir et, éventuellement, évacuer les sels et particules solides décantés, en continu ou par cycle de fonctionnement.

30 Ces moyens peuvent, par exemple, consister en des moyens d'injection d'un flux ou courant de solvant pur, tel que de l'eau, exempt de sel dans la partie inférieure du réacteur et en des moyens pour évacuer le

flux de solvant qui se charge de sel. L'élimination des sels précipités au fond du réacteur par rinçage ou lavage à l'aide d'un flux de solvant, tel que l'eau pure peut, de préférence, se faire en continu ou par 5 cycles.

De manière avantageuse, des moyens pour générer des ultrasons, tels que sondes, peuvent être prévus dans la zone inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

10 Des moyens pour modifier l'écoulement et, en particulier, pour favoriser la décantation des sels et des particules solides, tels que deflecteurs, chicanes, baffles, ou autres, peuvent être prévus dans la partie supérieure et/ou inférieure du réacteur réservoir.

15 Ces moyens pour modifier l'écoulement peuvent être constitués par les électrodes d'électrolyse, elles-mêmes, dans la zone inférieure du réacteur réservoir, par exemple, enroulées les unes autour des autres pour favoriser un écoulement de type piston.

20 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre. Cette description, donnée à titre illustratif et non limitatif, est faite en référence au dessin joint dans lequel :

25 - la figure 1 représente une vue schématique en coupe transversale d'une installation selon l'invention.

Sur la figure 1, on a donc représenté une installation selon l'invention qui est plus 30 particulièrement adaptée au traitement d'effluents aqueux salins ou non.

Conformément à l'invention, cette installation comprend, essentiellement, un réacteur réservoir 1 et un réacteur tubulaire 2 qui sont associés en série.

L'effluent à traiter (flèche 3) en provenance, par exemple, d'un réservoir de stockage, d'une pompe haute pression et d'un échangeur de chaleur (non représentés) entre dans le bas du réacteur réservoir 1, positionné verticalement, par l'intermédiaire d'un piquage 4 prévu ici dans la paroi latérale 5 du réacteur réservoir. Ce dernier se présente sur la figure 1 sous la forme d'un cylindre dont le diamètre est égal à environ un tiers de la hauteur. L'effluent traverse, tout d'abord, la zone inférieure 6 du réacteur réservoir qui constitue une cellule électrochimique munie de deux électrodes, représentées ici, sous forme de plaques métalliques 7, 8, et reliées à un générateur de courant. La pression, dans la zone inférieure, est d'environ 25 MPa, tandis que la température est de l'ordre de 350°C environ ; à cette température, les sels rendent la solution conductrice entre les deux plaques et l'eau est décomposée en oxygène et en hydrogène. L'oxygène naissant commence à réagir sur les substances chimiques à oxyder qui sont de la matière organique et/ou inorganique et qui comprennent, par exemple, des composés chlorés, avec, en outre, une DCO élevée. Les effluents passent ensuite dans la zone supérieure (au delà de la limite 9 qui peut être matérialisée ou non), où le fluide est à l'état supercritique, c'est-à-dire que la pression est de l'ordre de 25 MPa et la température de 374°C à 600°C. Dans cette zone supérieure, la réaction d'oxydation s'intensifie et les sels précipitent (11) et tombent (12) vers le bas du réacteur. Dans la zone souscritique 6, il se

resolubilisent et saturent la solution entre les plaques métalliques 7 et 8, la production d'oxygène est donc optimale ; les sels non resolubilisés et les particules solides décantent au fond 13 du réacteur.

5 Des moyens de collecte et éventuellement d'évacuation des sels et particules solides sous forme, par exemple, d'orifices d'évacuation 14, 15 sont prévus à la base du réacteur.

Les effluents, qui ne contiennent plus de sels ou 10 seulement, une très faible concentration correspondant à la limite de solubilité à la température et pression du milieu quittent le réacteur (flèche 16) par la canalisation 17, située au sommet du réacteur réservoir 1. Ces effluents ne contiennent également plus de 15 composés halogénés qui ont été éliminés dans la zone supercritique 11.

Les effluents sont finalement traités dans le réacteur 2, puis évacués de l'installation par la canalisation 18 (flèche 19) et sont ensuite 20 généralement ramenés à une pression et une température normales et soumis à une séparation gaz-liquide. Les produits gazeux, ou liquides finaux sont, soit rejetés, soit utilisés s'ils s'agit de produits valorisables présentant un intérêt industriel.

25 Il est bien évident que l'installation de la figure 1 peut comprendre des moyens de régulation des débit, pression, température et autres, ainsi que des capteurs, ondes, débitmètres et autres, pour mesurer, notamment, les divers paramètres du fluide.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide sous 5 pression et en température comprenant un solvant et au moins un sel, dans lequel ledit fluide est formé à la partie inférieure d'un premier réacteur vertical dit « réacteur réservoir » et s'écoule de manière ascendante dans ledit réacteur réservoir en traversant 10 successivement :

- une première zone inférieure où ledit fluide, est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une solubilité élevée du ou desdits sel(s) et où il 15 subit une électrolyse afin de générer in situ au moins une espèce réactive et commencer ladite transformation, puis
- une seconde zone supérieure dans laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes 20 conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou desdits sel(s), et où se poursuit ladite transformation ;
- moyennant quoi le ou lesdits sel(s) précipite(nt) et 25 tombe(nt) dans ladite zone inférieure où il(s) se resolubilise(nt) et sature(nt) le fluide soumis à l'électrolyse ;
- ledit fluide essentiellement exempt de sel étant évacué à la partie supérieure dudit premier réacteur et étant 30 envoyé dans un second réacteur dit réacteur « tubulaire », maintenu dans des troisièmes conditions

de température et de pression permettant d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaité.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température et la pression du fluide sont 5 supérieures aux pressions et températures normales.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide sous pression et en température se trouve dans l'un des trois domaines opératoires suivants :

10 - un domaine supercritique où la pression et la température sont, respectivement, supérieures à la pression critique et à la température critique du fluide ;

15 - un domaine souscritique dans lequel la phase liquide dense n'est pas en équilibre avec une phase gaz et dans lequel tous les gaz sont dissous dans la phase liquide ;

- un domaine souscritique diphasique dans lequel une phase liquide et une phase gaz coexistent en équilibre.

20 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel les pressions et les températures des domaines opératoires sont, respectivement, dans les gammes de 0,5 à 60 MPa et de 50 à 600°C.

25 5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit solvant est choisi parmi les composés liquides ou gazeux dans les conditions normales de température et de pression.

30 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le solvant est choisi parmi l'eau, les alcanes liquides de 5 à 20°C, les alcènes liquides de 5 à 20°C, les alcynes liquides de 4 à 20°C, les alcools, les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés

liquides, les solvants issus de coupes pétrolières, les autres solvants organiques et leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le solvant est choisi parmi le dioxyde de carbone, 5 l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux de 1 à 5 atomes de carbone, les alcanes gazeux de 2 à 4 atomes de carbone, les diènes gazeux, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés gazeux et leurs mélanges.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel ledit sel est choisi parmi les sels des cations de métaux et de métalloïdes avec un anion choisi parmi les chlorure, nitrate, acétate, sulfate, bromure, fluorure, carbonate et 15 bicarbonate.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel pour former le fluide chacun parmi le sel, le solvant et la structure chimique est introduit séparément à la partie 20 inférieure du réacteur réservoir.

10. Procédé selon la revendication 1 dans lequel pour former le fluide deux éléments ou plus parmi le sel, le solvant et la structure chimique sont introduits simultanément à la partie inférieure du 25 réacteur réservoir.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel lesdits deux éléments ou plus sont introduits dans la forme d'un courant de fluide.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel 30 pour former le fluide, un courant de fluide unique comprenant le sel, la structure chimique et le solvant est introduit dans la partie inférieure du réacteur réservoir.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit courant de fluide comprend le solvant et la structure chimique et le sel est introduit séparément, par exemple, au préalable dans le réacteur réservoir.

5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel on ajoute un gaz, tel que du CO₂, ou un liquide, tel que de l'éthanol, dans ledit fluide, ou ledit courant de fluide, afin d'en abaisser les coordonnées critiques.

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel on ajoute au fluide au moins un réactif supplémentaire.

15 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel ledit réactif supplémentaire est choisi parmi les composés oxydants, tels que l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène.

20 17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel ledit réactif supplémentaire est choisi parmi les composés réducteurs, tels que l'hydrogène moléculaire, l'hydrazine, le borohydrure de lithium et le borohydrure de sodium.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel ledit fluide est soumis, outre l'électrolyse à une autre forme d'activation, telle que l'action des ultrasons dans la zone inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel ledit solvant est de l'eau et ledit fluide est une solution aqueuse saline, éventuellement chargée de composés organiques et/ou minéraux.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel ladite transformation d'au moins une structure chimique

est une réaction d'oxydation de ladite structure, à partir de l'oxygène généré par électrolyse de l'eau.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la zone inférieure 5 du réacteur réservoir est séparée en un compartiment anodique et en un compartiment cathodique.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la transformation est une réaction de réduction qui se produit dans le compartiment cathodique, grâce, par 10 exemple, à l'hydrogène généré *in situ* dans ce compartiment cathodique qui est seul relié à la zone supérieure du réacteur réservoir, elle-même reliée au réacteur tubulaire.

23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel 15 on réalise simultanément une réaction d'oxydation dans le compartiment anodique et une réaction de réduction dans le compartiment cathodique, lesdits compartiments anodique et cathodique s'étendent sur la totalité des zones inférieure et supérieure du réacteur réservoir, 20 et un réacteur tubulaire étant relié à chacun des compartiments anodique et cathodique.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 et 23, dans lequel ledit réacteur tubulaire relié au compartiment cathodique contient un 25 catalyseur.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel la réaction de réduction est électrocatalysée au niveau de la cathode.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, dans lequel on ajoute dans 30 chacun des compartiments anodique et cathodique un réactif supplémentaire, respectivement, choisi parmi les composés oxydants et réducteurs.

27. Installation de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide comprenant un solvant et au moins un sel, ladite installation comprenant :

5 - un réacteur vertical, dit "réacteur réservoir", comprenant une première zone inférieure où le fluide est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une solubilité élevée du ou des sel(s), et une seconde zone supérieure dans laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou des sel(s), ledit réacteur réservoir étant muni de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone inférieure dans lesdites premières conditions de température et de pression et de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone supérieure dans lesdites deuxièmes

10 20 15 20 25 30 conditions de température et de pression, de moyens d'électrolyse prévus dans la zone inférieure et de moyens pour former ledit fluide à la partie inférieure dudit réacteur réservoir ;

 - un second réacteur, dit "réacteur tubulaire", muni de moyens pour maintenir le fluide dans des troisièmes conditions de température et de pression permettant d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaitée et relié à la partie supérieure dudit réacteur réservoir.

28. Installation selon la revendication 27, dans laquelle tout ou partie du réacteur réservoir est réalisée en un matériau limitant la corrosion ou est pourvue d'un chemisage en tel matériau.

5 29. Installation selon la revendication 27, dans laquelle les moyens pour maintenir une première température dans la zone inférieure du réacteur réservoir, et/ou les moyens pour maintenir une deuxième température dans la zone supérieure du réacteur 10 réservoir, sont constitués par le réacteur tubulaire enroulé autour de tout ou partie du réacteur réservoir.

15 30. Installation selon la revendication 27, dans laquelle les moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone inférieure du réacteur réservoir dans les premières conditions de température sont constitués par des moyens de refroidissement et lesdits moyens pour 20 maintenir ledit fluide dans la zone supérieure du réacteur réservoir dans les deuxièmes conditions de température sont constitués par un ou des élément(s) chauffant(s) et vice-versa.

25 31. Installation selon la revendication 28, dans laquelle les moyens pour maintenir ledit fluide dans la zone inférieure du réacteur réservoir dans lesdites premières conditions de température et/ou les moyens pour 30 maintenir ledit fluide dans la zone supérieure dans lesdites deuxièmes conditions de température sont constitués par un tube d'alimentation en courant de fluide enroulé autour de tout ou partie du réacteur réservoir.

30 32. Installation selon la revendication 27, dans laquelle lesdits moyens d'électrolyse comprennent des électrodes de forme la plus adaptée à la géométrie du réacteur.

33. Installation selon la revendication 32, dans laquelle les électrodes ont la forme de fils, cylindres, grilles, plaques, cylindres concentriques ou sont constitués par la paroi du réacteur réservoir.

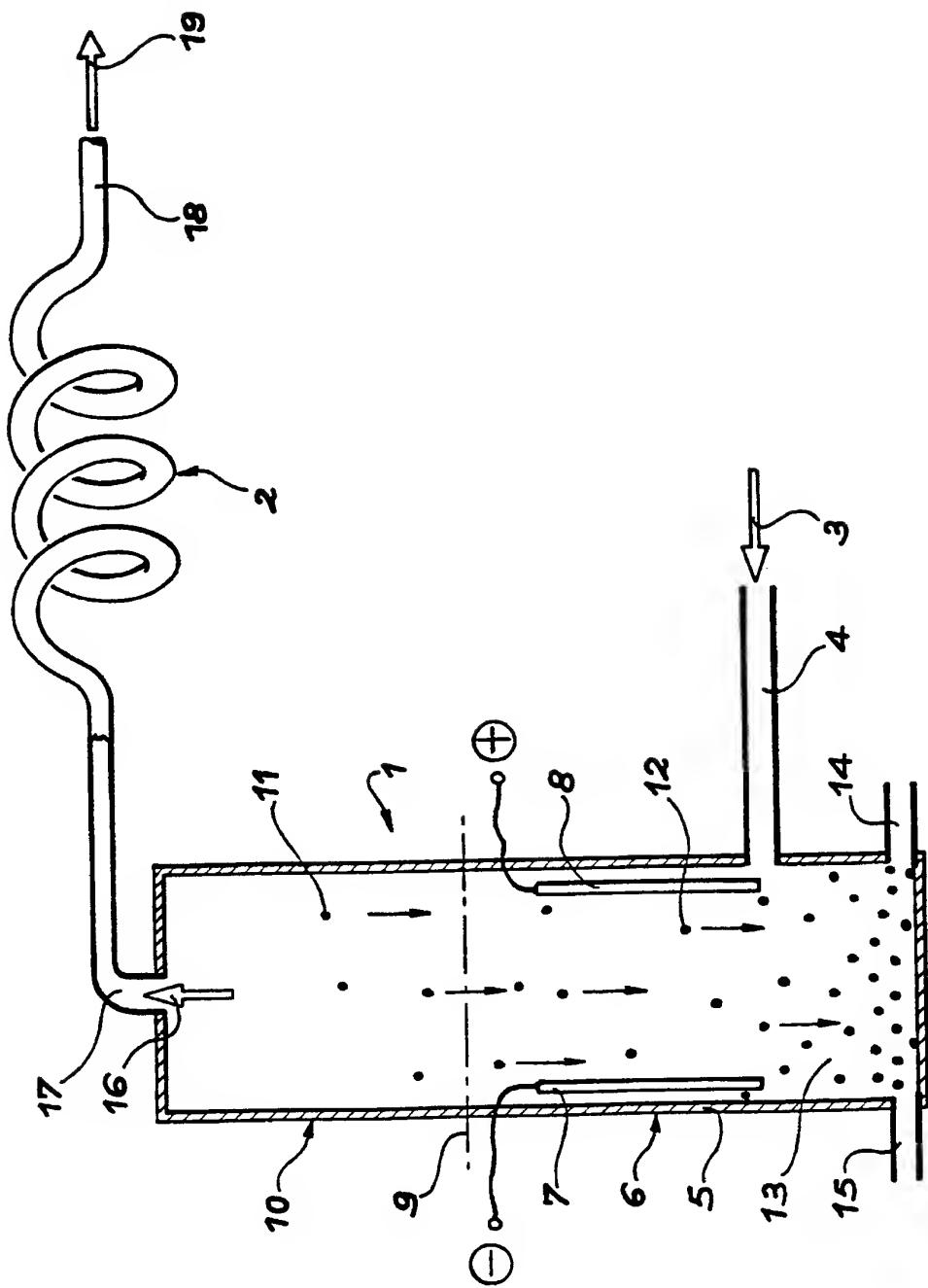
5 34. Installation selon la revendication 27, dans laquelle des moyens de séparation sont prévus pour séparer la zone inférieure et, éventuellement, la zone supérieure du réacteur réservoir en un compartiment cathodique et en un compartiment anodique.

10 35. Installation selon la revendication 27, dans laquelle sont prévus à la partie inférieure du réacteur réservoir des moyens pour recueillir et, éventuellement, évacuer les sels et particules solides décantés en continu ou par cycle.

15 36. Installation selon la revendication 27, dans laquelle des moyens pour générer des ultrasons sont prévus dans la zone inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

20 37. Installation selon la revendication 27, dans laquelle des moyens pour modifier l'écoulement, tels que des chicanes ou baffles, sont prévues dans la partie inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

25 38. Installation selon la revendication 37, dans laquelle lesdits moyens pour modifier l'écoulement sont constitués par lesdits moyens d'électrolyse dans la zone inférieure du réacteur réservoir comprenant, par exemple, des électrodes enroulées les unes autour des autres.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C02F11/08 C02F1/461 C02F1/36 B01J3/00 B01J3/04
 B01J19/00 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C02F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 822 497 A (HONG ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) cited in the application the whole document ---	1-38
A	EP 0 535 320 A (BRUNNER) 7 April 1993 (1993-04-07) cited in the application the whole document ---	1-38
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 004, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 314155 A (JAPAN ORGANO CO LTD), 9 December 1997 (1997-12-09) abstract; figure ---	-/--

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual compilation of the international search	Data of mailing of the international search report
27 September 1999	08/10/1999

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
	Ruppert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01681

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 581 105 A (CHAO ET AL) 8 April 1986 (1986-04-08) cited in the application the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/01681

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4822497 A	18-04-1989	CA 1308879 A		20-10-1992
		DE 3885762 D		23-12-1993
		DE 3885762 T		31-03-1994
		EP 0382756 A		22-08-1990
		JP 2726293 B		11-03-1998
		JP 3500264 T		24-01-1991
		WO 8902874 A		06-04-1989
EP 0535320 A	07-04-1993	DE 4132915 C		15-04-1993
		DE 59205942 D		15-05-1996
JP 09314155 A	09-12-1997	NONE		
US 4581105 A	08-04-1986	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem : Internationale No
PCT/FR 99/01681

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C02F11/08 C02F1/461 C02F1/36 B01J3/00 B01J3/04 B01J19/00 B01J19/24				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C02F B01J				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines auxquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)				
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS				
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	US 4 822 497 A (HONG ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) cité dans la demande le document en entier ----	1-38		
A	EP 0 535 320 A (BRUNNER) 7 avril 1993 (1993-04-07) cité dans la demande le document en entier ----	1-38		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 004, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 314155 A (JAPAN ORGANO CO LTD), 9 décembre 1997 (1997-12-09) abrégé; figure ----	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement échouée 27 septembre 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/10/1999		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo n. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ruppert, G		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem : Internationale No
PCT/FR 99/01681

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 581 105 A (CHAO ET AL) 8 avril 1986 (1986-04-08) cité dans la demande le document en entier -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dom : Internationale No
PCT/FR 99/01681

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4822497 A	18-04-1989	CA 1308879 A DE 3885762 D DE 3885762 T EP 0382756 A JP 2726293 B JP 3500264 T WO 8902874 A	20-10-1992 23-12-1993 31-03-1994 22-08-1990 11-03-1998 24-01-1991 06-04-1989
EP 0535320 A	07-04-1993	DE 4132915 C DE 59205942 D	15-04-1993 15-05-1996
JP 09314155 A	09-12-1997	AUCUN	
US 4581105 A	08-04-1986	AUCUN	